



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑩ DE 41 27 744 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 27 744.9  
㉑ Anmeldetag: 22. 8. 91  
㉒ Offenlegungstag: 25. 2. 93

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 12 P 1/04  
A 01 N 63/02  
C 12 S 1/00  
E 21 B 43/25  
// (C12P 1/04, C12R  
1:145) (C12S 1/00,  
C12R 1:145)

DE 41 27 744 A 1

㉔ Anmelder:  
Erdöl-Erdgas Gommern GmbH, O-3304 Gommern,  
DE

㉕ Erfinder:  
Wagner, Manfred; Ziran, Barbara, 3304 Gommern,  
DE; Iwanow, Michail Wladimirowitč; Beljajew,  
Sergej Semjonowitč; Nazina, Tamara Nikolajewna,  
Moskau/Moskva, US

㉖ Verfahren zur Unterdrückung sulfatreduzierender Bakterien bei MIOR

㉗ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Unterdrückung sulfatreduzierender Bakterien (SRB). Die Erfindung gehört in das Gebiet der mikrobiellen Verfahren zur Erhöhung der Erdölabgabe (MIOR) von Lagerstätten.  
Die Erfindung verfolgt das Ziel, eine Technologie für das Melasse-insitu-Verfahren zur Erhöhung der Erdölabgabe zu entwickeln, die die Vorzüge bekannter Verfahren voll entfaltet bzw. noch erhöht und gleichzeitig die, insbesondere unter milden Schichtbedingungen in Gegenwart sulfathaltiger Schichtwässer gegebene Gefahr einer verstärkten Entwicklung von SRB mit ihrer durch die H<sub>2</sub>S-Bildung bekannten Nachteile, wie Erhöhung der Korrosionsgefahr, Minderung der Kohlenwasserstoffqualität, Verringerung der Permeabilität der Schicht durch Schleim- und Sulfidbildung sowie Umweltbelastung weitgehend ausschließt.  
Die Aufgabe besteht darin, eine Kombination biotechnischer und mikrobiologischer Faktoren zu realisieren, die den gewünschten Effekt erzielt. Es wurde gefunden, daß obige Zielstellung realisiert werden kann, wenn für das Melasse-insitu-Verfahren spezielle Clostridienstämme der Art Clostridium tyrobutyricum als Produktionsstämme eingesetzt werden, die biozide Substanzen produzieren und gleichzeitig die Konzentration der eingesetzten Melasse über das übliche Maß (2-4%) hinaus so erhöht wird, daß die Konzentration der bioziden Substanzen im Flutmedium zur Hemmung bzw. Abtötung der SRB ausreicht.

DE 41 27 744 A 1

Die Erfindung gehört in das Gebiet der Sekundär- und Tertiärverfahren zur Erhöhung der Erdöl- und Tertiärabgabe und kann eingesetzt werden in Lagerstätten, in denen auf Grund der Schichtbedingungen und des Vorhandenseins von sulfatreduzierenden Bakterien (SRB) eine mikrobiell verursachte  $H_2S$ -Bildung auftritt bzw. stimuliert werden kann.

Es sind biotechnologische Verfahren bekannt, bei denen zusammen mit Mikroorganismen geeignete Nährstoffe, wie Melasse, Stickstoff- und Phosphatverbindungen in Erdöllagerstätten injiziert werden, die dort durch die aktive Tätigkeit der Bakterien vergoren werden, so daß wirksame Stoffwechselprodukte entstehen, die zur Erhöhung der Erdöl- und Tertiärabgabe von Lagerstätten führen (Donaldson 1989). Dem Flutmedium wird hierbei Melasse, üblicherweise in Konzentrationen von 2% (Yarborough und Coty 1983, Lazar 1983) bis 4% (Wagner 1978, Johnson 1979, Bryant 1988) zugesetzt.

Zur Animpfung der Lagerstätte dienen Anreicherungskulturen aus Erdöllagerstätten (Clostridium, Bacillus, gramnegative Bakterien) (Lazar 1990), adaptierte Mischkulturen von Clostridien und Bacillus sowie Reinkulturen von überwiegend Clostridium acetobutylicum, Bacillus licheniformis Bryant 1988, Yarborough und Coty 1983, Johnson 1979) und Clostridium pasteurianum (Cooper 1980).

Bei der Anwendung von Sondenstimulations- und Flutverfahren zur Erhöhung der Erdöl- und Tertiärabgabe kommt es infolge des Eintrages von Bakterien mit den injizierten Medien und der Veränderung der Schichtbedingungen z. B. Herabsetzung der Mineralisation des Schichtwassers, der Temperatur, dem Sulfat- oder Nährstoffeintrag, häufig zur Entwicklung von SRB in der Lagerstätte. (Nazina, Rozanowa, Iwanow, Beljajew, Graff 1986).

Der Prozeß der Sulfatreduktion wird insbesondere bei solchen Verfahren, wie der Injektion von Melasse und gärenden Mikroorganismen (Melassefluten) dadurch forciert, daß die bei der Vergärung von Zucker in der Lagerstätte entstehenden Stoffwechselprodukte Wasserstoff, organische Säuren und Alkohole als Nährstoffquellen von SRB verbraucht werden. Nachteilige Reaktionen der verstärkten  $H_2S$ -Bildung, wie Verringerung der Permeabilität des Speichergesteins und der Produktivität der Sonden durch Sulfidausfällung und Schleimbildung, Minderung der Qualität der geförderten Kohlenwasserstoffe, Erhöhung der Korrosionsgefahr an Sondeninstallationen und obertägigen Anlagen sowie Umweltgefährdung durch die Toxizität des  $H_2S$  (Cord-Ruwisch u. a. 1987) sind in Gegenwart höherer Sulfatgehalte im Schichtwasser und Speichergestein die Folge.

Das Anwendungsgebiet, insbesondere der bekannten Melasseinsitu-Verfahren, wird entsprechend der Konzentration des Sulfatgehaltes im Schichtwasser der Lagerstätten erheblich eingeschränkt. Bei Grenzkonzentrationen größer 0,1 g Sulfat pro Liter Schichtwasser ist von einer steigenden  $H_2S$ -Bildung auszugehen. Die meisten Lagerstätten liegend im Konzentrationsbereich von 0,3 bis 10 g Sulfat / l Schichtwasser mit einem Durchschnittswert von ca. 1 g/l (Donaldson 1989), so daß die Anwendung der Melasse-insitu-Verfahren begrenzt ist.

Die Anwendung von Bioziden (Formaldehyd, Glutaldehyd, kationenaktive Tenside usw.), die üblicherweise in Flutmedien zur Unterdrückung von SRB eingesetzt werden, verbietet sich bei der Anwendung bio-

technologischer Insitu-Verfahren, da hierdurch gleichzeitig die Produktionsstämme abgetötet oder geschädigt werden.

Durch die Erfindung soll der biotechnische Prozeß der Melassevergärung in der erdölführenden Schicht, trotz gebildeter Nährstoffe für die SRB und damit der  $H_2S$ -Bildung in der Lagerstätte, ermöglicht werden.

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß im Verlauf der Testung einer breiten Palette der für mikrobielle Verfahren zur Erhöhung der Erdöl- und Tertiärabgabe besonders geeigneten Clostridienarten hinsichtlich ihrer Bildung von Stoffwechselprodukten, die eine wachstumshemmende Wirkung gegenüber SRB ausüben, spezielle Stämme der Art Clostridium tyrobutyricum, wie Stamm R<sub>4</sub> und N<sub>50</sub> gefunden wurden, die diese Fähigkeiten besitzen.

Es wurde weiterhin gefunden, daß es durch Erhöhung der Melassekonzentration über die üblicherweise angewandte Einsatzkonzentration von 2–4% hinaus, z. B. durch Einsatz von 6–8% Melasse verfahrenstechnisch möglich ist, die Konzentration der bioziden Wirksubstanzen in der Fermentationslösung so zu erhöhen, daß SRB in ihrem Wachstum gehemmt bzw. sogar vegetative Zellen abgetötet werden und eine  $H_2S$ -Bildung trotz Vorliegen geeigneter Nährstoffe und Sulfat nicht auftrat.

Gleichzeitig wurde bei Einsatz höherer Melassekonzentrationen eine erhöhte Produktbildung erreicht, die sich positiv auf die Erdöl- und Tertiärabgabe auswirkt.

In Abbildung (1) wird das Wesen der Erfindung näher erläutert. Dargestellt ist die Entwicklung einer Mischkultur sulfatreduzierender Bakterien in Gegenwart von Clostridium tyrobutyricum bei unterschiedlichen Melassekonzentrationen. Während die Clostridienentwicklung (Kurve 1) in Gegenwart von auch höheren Keimgehalten an SRB normal verläuft, was am Anstieg des Keimgehaltes von  $8 \times 10^7$  Zellen/ml auf  $5 \times 10^9$  Zellen/ml ersichtlich ist, geht der Keimgehalt der SRB in der Phase der aktiven Clostridienentwicklung vom 1. bis 3. Tag des Versuches zurück. Während nachfolgend vom 4. bis 14. Tag bei einer Einsatzkonzentration von 2% Melasse sich die SRB auf Grundlage der von den Clostridien gebildeten Stoffwechselprodukte — Wasserstoff, organische Säuren und Alkohole — auf einen Keimgehalt von ca.  $10^{10}$  Zellen/ml vermehren (Kurven 2, 3, 4), ist bei einer Einsatzkonzentration von 6% Melasse (Kurven 5, 6, 7) weder Vermehrung der SRB noch  $H_2S$ -Bildung zu beobachten. Sie setzt auch nach wochenlangem Standzeit nicht ein.

Daß es sich bei der Abtötung der SRB in Gegenwart höherer Melassekonzentrationen, kenntlich am Rückgang des Keimgehaltes von  $1 \times 10^6$  Zellen/ml auf  $1,2 \times 10^1$  Zellen/ml um (Kurve 7) die Wirkung der von Clostridium tyrobutyricum gebildeten bioziden Substanzen handelt, zeigt nachfolgender Bakterizidietest — Abbildung (2). Nach erfolgter Korrektur des pH-Wertes auf 7,2 wurde eisensulfathaltige, von Clostridien vergorene 6%ige Melassenährlösung in einer Verdünnungsreihe mit Lagerstättenwasser in unterschiedlichen Anteilen gemischt. Dem Medium wurde 1% Ammoniumeisen II Sulfat zugesetzt. Anschließend erfolgte die Animpfung mit SRB so, daß der Keimgehalt  $1 \times 10^2$  Zellen/ml betrug. Bei der anschließenden Bebrütung bei 30°C wurde in der unverdünnten bzw. gering verdünnten vergorenen Nährlösung weder Entwicklung von SRB noch  $H_2S$ -Bildung beobachtet. Vermehrung der SRB setzte ein, wenn die Nährlösung mit Schichtwasser mindestens

- Leerseite -

in gleichen Teilen gemischt wurde, d. h. die bioziden Substanzen um ca. 50% verringert wurden. Erst bei einer Mischung von 40 Teilen vergorener Nährlösung mit mindestens 60 Teilen Schichtwasser trat H<sub>2</sub>S-Bildung auf.

Es ist eine Lagerstätte mit klüftig porösem Karbonatspeichergestein gegeben.

Die Temperatur der Schicht beträgt 30°C. Das Schichtwasser ist mit 30 g Salz/l gering mineralisiert. Es hat einen Sulfatgehalt von 1 g/l.

Die Lagerstätte ist durch mehrere Bohrungen aufgeschlossen. Zur Druckerhaltung in der Lagerstätte wurde diese mehrere Jahre durch Injektion von Süßwasser in eine Zentralsonde geflutet.

Die Lagerstätte ist durchgängig mit sulfatreduzierenden Bakterien besiedelt. Der Keimgehalt der SRB im Schichtwasser liegt bei  $1 \times 10^8$  Zellen/ml. Das Erdgas ist H<sub>2</sub>S-haltig. Zur Erhöhung des Erdölgehaltes wird das Melasse-insitu-Flutverfahren eingesetzt.

Über die Injektionsbohrung wird in mehreren Portionen (Bänken) ein Melassenährmedium, das mit Clostridien beimpft wurde mit einem Volumen von bis zu 2.500 m<sup>3</sup> injiziert. Das Nährmedium hat folgende Zusammensetzung:

Rübenmelasse 60 kg/m<sup>3</sup>

Ammoniumchlorid 3 kg/m<sup>3</sup>

Polyphosphat 2 kg/m<sup>3</sup>

Brunnenwasser ad 1 m<sup>3</sup>.

Das Nährmedium wird in einer entsprechenden oberflächigen Anlage bereit. Die Animpfung mit dem Produktionsstamm Clostridium tyrobutyricum erfolgt so, daß der Startkeimgehalt im Injektionsmedium bei  $1 \times 10^8$  Zellen/ml liegt. Das Impfgut wird in einem 2,5 m<sup>3</sup>-Feldfermentor unter anaeroben Bedingungen im Medium gleicher Zusammensetzung gezüchtet und vorteilhafterweise dem Injektionsmedium portionsweise zu etwa 2 m<sup>3</sup> in Bank zugesetzt. Zwischen den einzelnen Injektionszyklen wird die Injektionssonde geschlossen.

In der Lagerstätte wird das injizierte Melassenmedium durch die Clostridien vergoren. Es entstehen wirksame Stoffwechselprodukte, wie H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, organische Säuren, Alkohole, die die Viskosität des Erdöles herabsetzen, durch Änderung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung die kapillare Aufsaugung erhöhen, die Desorption des Erdöles vom Trägergestein verbessern sowie durch Prozesse der Gesteinslösung die Fließwege erweitern und neue Matrixblöcke an das Kluftsystem anschließen. Auf Grund der Bildung biozider Substanzen in der Schicht werden sulfatreduzierende Bakterien unterdrückt. Der Keimgehalt der SRB im Schichtwasser geht auf 10 bis 100 Zellen/ml zurück. Eine Erhöhung des H<sub>2</sub>S-Gehaltes wird nicht beobachtet.

#### Patentansprüche

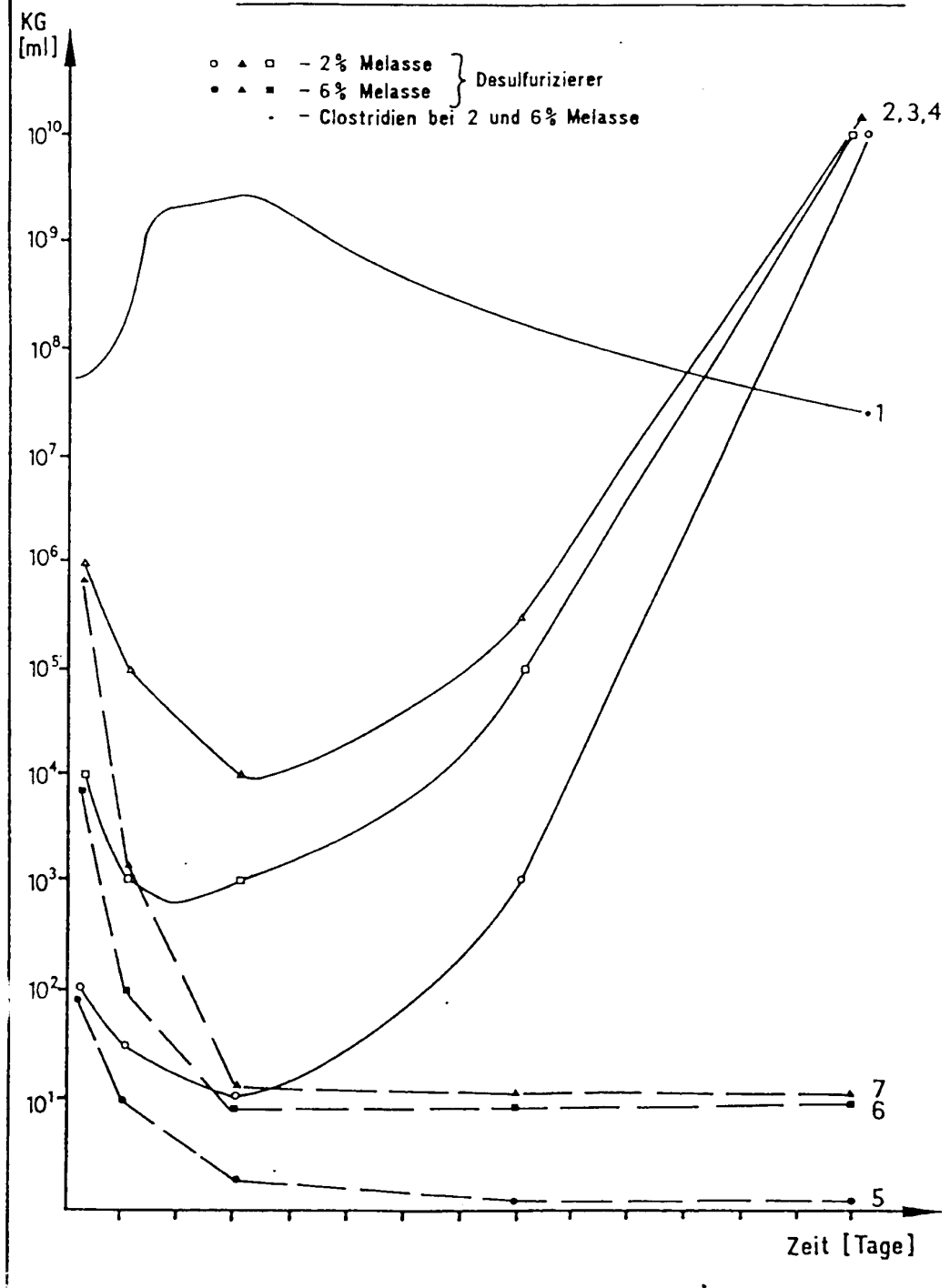
1. Verfahren zur Unterdrückung sulfatreduzierender Bakterien bei MIOR, bei dem zusammen mit Mikroorganismen geeignete Nährstoffe, wie Melasse, Stickstoff- und Phosphatverbindungen in die Lagerstätten injiziert und durch die aktive Tätigkeit der Bakterien dort umgesetzt werden, so daß wirksame Stoffwechselprodukte entstehen und die Ausbeute an Erdöl aus Lagerstätten erhöht wird, gekennzeichnet dadurch, daß anaerobe Bakterien, vorrangig der Stämme der Art Clostridium tyrobutyricum, die biozide Substanzen zur Unterdrückung bzw. Abtötung sulfatreduzierender Bakterien bilden und hierdurch die Gefahr der H<sub>2</sub>S-Bildung

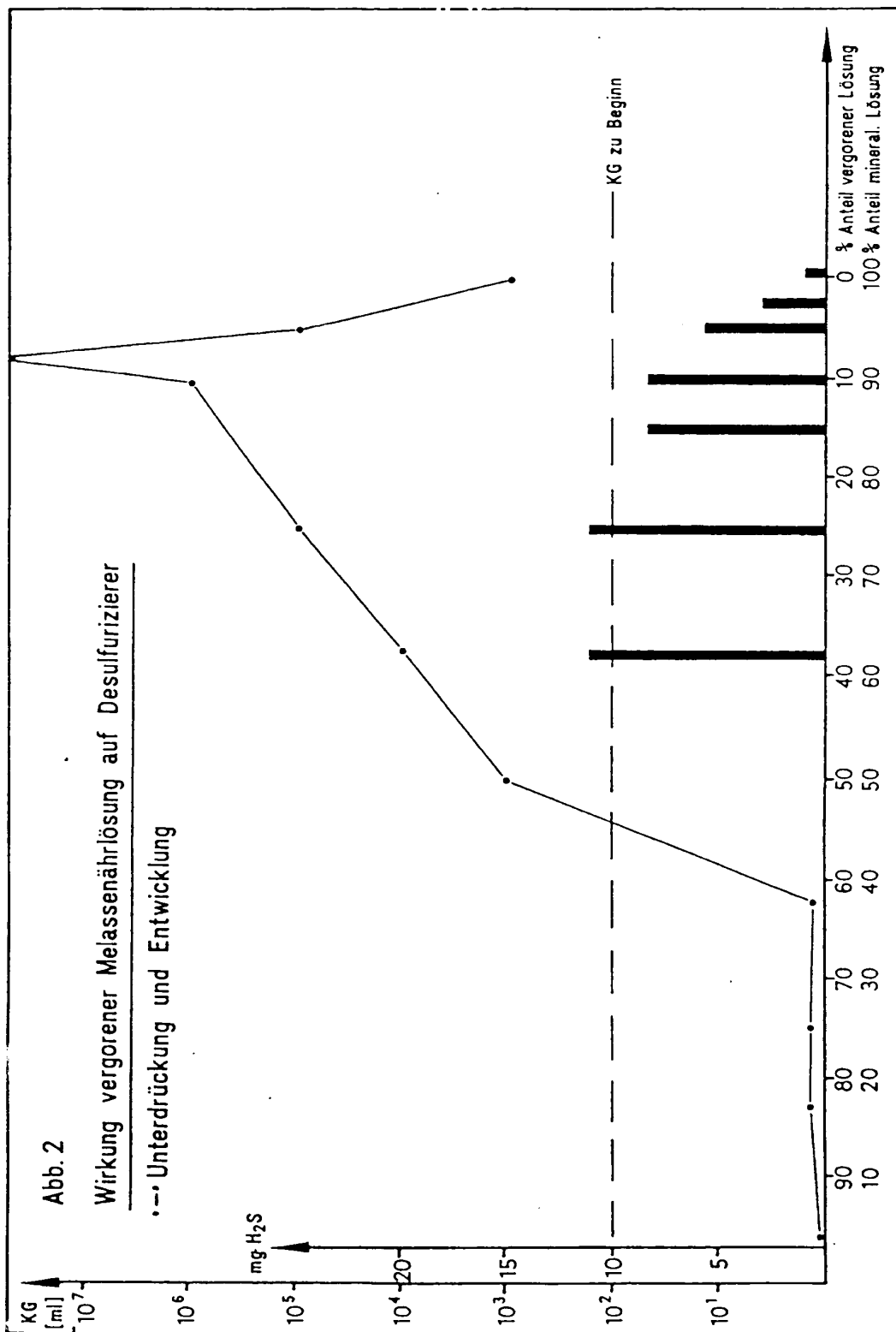
herabsetzen, eingesetzt werden.

2. Verfahren zur mikrobiellen Erhöhung der Erdöl-abgabe nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß zur Steigerung der Produktion biozider Substanzen die Konzentration der eingesetzten Melasse im Injektionsmedium über das übliche Maß hinaus auf 6 bis 8% erhöht wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Abb.1 Wachstum von Mischkulturen - Clostridien / Desulfurizierer in Abhängigkeit von Melassekonzentration





S1/7/ALL

1/7/1

ALOG(R) File 351:Derwent WPI  
:) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

09374457

PI Acc No: 1993-067935/199309

**Suppression of sulphate reducing bacteria - by bacterial metabolism of molasses increasing oil recovery from deposits**

Patent Assignee: ERDOEL-ERDGAS GOMMERN GMBH (ERDO-N)

Inventor: BELJAJEW S S; IWANOW M W; NAZINA T N; WAGNER M; ZIRAN B

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4127744	A1	19930225	DE 4127744	A	19910822	199309 B

Priority Applications (No Type Date): DE 4127744 A 19910822

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4127744	A1	5	C12P-001/04	

Abstract (Basic): DE 4127744 A

Suppression of sulphate-reducing bacteria (SRB) in a microbial process for increasing recovery of oil from deposits comprises injection of the microorganisms together with nutrients (such as molasses, N-cpds. and phosphate cpds.) into the deposit, so that the nutrients are used up by the activity of the bacteria, useful metabolism prods. result from this process, and the yield of mineral oil is increased.

The microorganisms are anaerobic bacteria, esp. clostridium tyro bacterium, which produce biocidal substances for suppressing or killing SRB, and thus lessen the danger of H<sub>2</sub>S formation.

USE/ADVANTAGE - The use of anaerobic bacteria, esp.

C-tyro bacterium R4 or N50 is esp. effective in redn. of H<sub>2</sub>S formation, which is a problem with other processes for increases oil yield.

Derwent Class: D16; H01; Q49

International Patent Class (Main): C12P-001/04

International Patent Class (Additional): A01N-063/02; C12S-001/00;

E21B-043/25